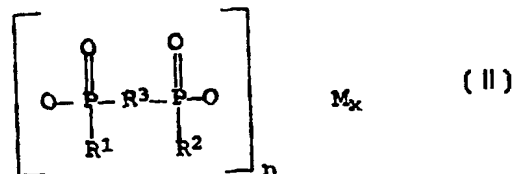
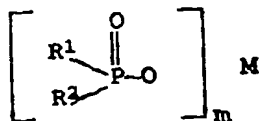


**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08K 3/32, 5/53, 5/00, C08L 67/02</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/57187</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02873		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. April 1999 (28.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 20 398.5      7. Mai 1998 (07.05.98)      DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstrasse 5, D-68165 Mannheim (DE). LEUTNER, Bernd [DE/DE]; Taunusstrasse 17, D-67227 Frankenthal (DE). NAM, Michael [DE/DE]; Sonnenstrasse 19, D-67063 Ludwigshafen (DE). FISCH, Herbert [DE/DE]; In der Eselsweide 8, D-67157 Wachenheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: FLAMEPROOFED POLYESTER MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLAMMGESCHÜTZTE POLYESTERFORMMASSEN



## (57) Abstract

The invention relates to thermoplastic moulding materials containing the following: A) 5 to 96 wt. % of a polyester; B) 1 to 30 wt. % of a nitrogen compound, melamine cyanurate being excluded; C) 0.1 to 30 wt. % of a phosphinic acid salt of formula (I) or a disphosphinic acid salt of formula (II) or polymers thereof or mixtures thereof, the substituents having the following meanings: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> being hydrogen, a linear or branched alkyl radical with 1 to 6 C-atoms, phenyl, on the condition that at least one radical R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> is hydrogen; R<sup>3</sup> being a linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkylene, arylene, alkylarylene or arylalkylene radical; M being an alkaline earth metal, an alkaline metal, Al, Zn, Fe, Bor, m being a whole number from 1 to 3; n being a whole number from 1 to 3; x being 1 or 2; D) being 0 to 5 wt. % of at least one ester or amide of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids with 10 to 40 C-atoms with aliphatic saturated alcohols or amines with 2 to 40 C-atoms; and E) 0 to 60 wt. % other additives, the sum of the weight percentages of the components A) to E) being 100 %.

## (57) Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 5 bis 96 Gew.-% eines Polyesters; B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung, wobei Melamincyanurat ausgeschlossen ist; C) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel I oder Diphosphinsäuresalzes der Formel II oder deren Polymere oder deren Mischungen, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenyl, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff ist, R<sup>3</sup> ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkylrest, M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor, m eine ganze Zahl von 1 bis 3, n eine ganze Zahl von 1 und 3, x 1 oder 2; D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen; E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongó	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Flammgeschützte Polyesterformmassen

## Beschreibung

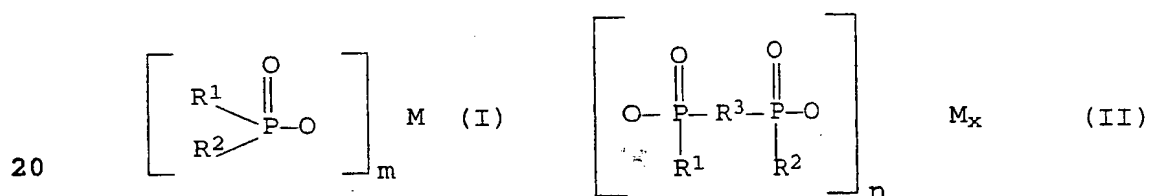
5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 5 bis 96 Gew.-% eines Polyesters

10 B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung, wobei Melamin-cyanurat ausgeschlossen ist,

15 C) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel I oder Diphosphinsäuresalzes der Formel II oder deren Polymere oder deren Mischungen



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenyl, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  Wasserstoff ist,

30  $\text{R}^3$  ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen-, Arylen-, Alkylarylen-, Arylalkylenrest,

M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor,

m eine ganze Zahl von 1 bis 3,

35

n eine ganze Zahl von 1 und 3,

x 1 oder 2,

40 D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen,

45 E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungs-  
5 gemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper jeglicher Art.

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flamm-  
geschützte Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flamm-  
10 schutzmittel sind: helle Eigenfarbe, ausreichende Temperaturstabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen Wirksamkeit in verstärktem und unverstärktem Polymer (sog. Docht-effekt bei Glasfasern).

15 Dabei sollte der Brandtest für unverstärkte Polyester gemäß UL 94 mit V-O bestanden werden; für verstärkte Polyester sollte zumindest die Klassifizierung V2 und/oder der Glühdrahttest bestanden werden.

20 Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:

- Anorganische Flammenschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen, in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.
- 25 - Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z.B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polyestern ist Melamin-  
30 cyanurat allein nicht wirksam.
- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyestern allgemein nicht sehr wirksam sind.
- 35 - Phosphor/Stickstoff-haltige FR-Systeme, wie z.B. Ammonium-polyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.
- 40 Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeitsstufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.
- 45

Diese Nachteile zeigen sich auch für die Kombination von Melamin-cyanurat (MC) mit Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welche aus der JP-A 05/070 671 bekannt ist. Weiterhin zeigen diese Formmassen bei der Verarbeitung hohe Phenolwerte und nicht ausreichende mechanische Eigenschaften.

Aus der JP-A 09/157 503 sind Polyesterformmassen mit MC, Phosphorverbindungen und Schmiermitteln bekannt, welche weniger als 10 % Verstärkungsmittel enthalten. Flammschutz- und mechanische Eigenschaften derartiger Formmassen sind verbesserungsbedürftig, ebenso wie Migration und Phenolbildung bei der Verarbeitung.

Aus der EP-A 699 708, DE-A 19614424 und BE-A 875 530 sind Phosphorsäuresalze als Flammschutzmittel für Polyester bekannt.

In der WO 97/05705 werden Kombinationen von MC mit phosphorhaltigen Verbindungen mit Schmiermitteln für Polyester offenbart.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, flammgeschützte Polyesterformmassen zur Verfügung zu stellen, welche gemäß UL 94 eine ausreichende Klassifizierung und einen verbesserten LOI-Wert erzielen. Weiterhin sollen die mechanischen Eigenschaften weitestgehend erhalten bleiben. Darüber hinaus sollte die thermische Stabilität bei der Verarbeitung verbessert werden sowie die Phenolemission vermindert werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente (A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 96, bevorzugt 10 bis 70 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Polyesters.

Allgemein werden Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie

Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Dirole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylan-ol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628).

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates be-

trägt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flamm-  
5 schutzeigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

10

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

15

2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

20

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

25

Sowohl granulierten als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

30

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

35

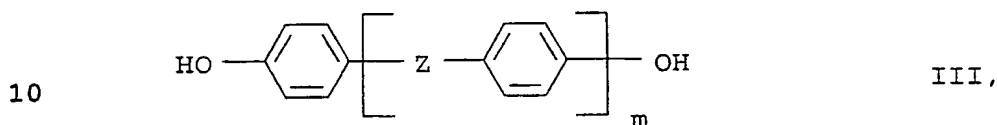
Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

40

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis

95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

- 5 Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel III



- in der Z eine Alkyl- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonyl-  
 15 gruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

- 20 Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

- Dihydroxydiphenyl,  
 Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
 25 Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
 Di-(hydroxyphenyl)ether,  
 Di-(hydroxyphenyl)keton,  
 di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
 30 α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
 Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol  
 Resorcin und  
 Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte  
 Derivate genannt.

- 35 Von diesen werden

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan  
 40 α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

- 45 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
 2,2-Di(3',5-dichlordihydroxyphenyl)propan,



- 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
 3,4'-Dihydroxybenzophenon,  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren  
 5 Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-  
 terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese  
 enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylentereph-  
 10 thalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch  
 Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von  
 aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxy-  
 15 phenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit  
 Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich be-  
 kannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im  
 Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu  
 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-%  
 20 der Komponente (A).

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymere wie  
 Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an  
 sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014,  
 25 beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhält-  
 lich, z.B. Hytrel® (DuPont).

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplasti-  
 schen Formmassen 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 20, und insbesondere 5  
 30 bis 15 Gew.-% einer Stickstoffverbindung als Flammschutzmittel,  
 wobei Melamincyanurat ausgeschlossen ist.

Geeignete Stickstoffverbindungen (oft auch als Salze oder Addukte  
 bezeichnet) sind:  
 35

		CAS Nr.
	Melaminborat	53587-44-3
	Melaminoxalat prim.	82124-01-4
40	Melaminphosphat prim.	20208-95-1
	Melaminphosphat sec.	56974-60-8
	Melaminpyrophosphat sec.	15541-60-3
	polymeres Melaminphosphat	56386-64-2
45	Neopentylglycolborsäuremelamin	N.A.
	Guanidincarbonat	593-85-1

	CAS Nr.
	Guanidincyanurat prim. 70285-19-7
	Guanidinphosphat prim. 5423-22-3
5	Guanidinphosphat sec. 5423-23-4
	Guanidinsulfat prim. 646-34-4
	Guanidinsulfat sec. 594-14-9
	Pentaerythritborsäureguanidin N.A.
10	Neopentylglycolborsäureguanidin N.A.
	Harnstoffphosphat prim. 4861-19-2
	Harnstoffcyanurat 57517-11-0
15	Ammelin 645-92-1
	Ammelid 645-93-2
	Melem 1502-47-2
	Melon 32518-77-7

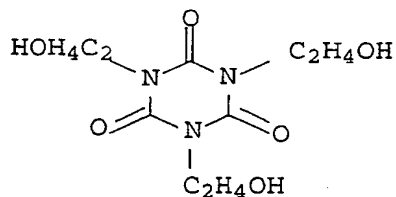
20

Unter Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z.B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und dessen Addukte bzw. Salze verstanden werden.

25

Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  mit  $n$  ca. 200 bis 1000, bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel IV

30



IV

35

oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren  $\text{Ar}(\text{COOH})_m$ , wobei

40

Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringsystem bedeutet und

$m$  2, 3 oder 4 ist.

45

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Iso-phthalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure,

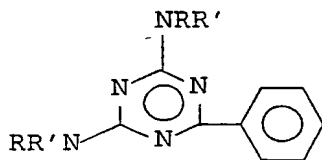
Prehnitsäure, 1-Naphthoesäure, 2-Naphthoesäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxy-5 ethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden THEIC und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorhaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ , in Mischung eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z.B.  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 : 50 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Mischung derartiger Komponenten B).

Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin(verbindungen) der Formel V

20

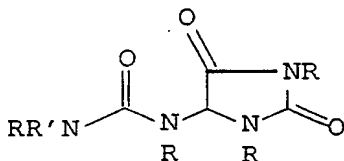


V ,

25 in der R, R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Wasserstoff bedeuten, insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

Bevorzugt sind ferner Allantoin(verbindungen) der Formel VI

30

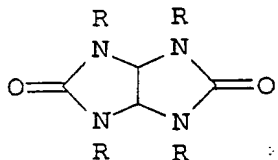


VI

35

in der R, R' die in Formel V genannte Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie

40 Glycolurile der Formel VII oder deren Salze mit den o.g. Säuren



VII

45

in der R die in Formel V genannte Bedeutung hat.

Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

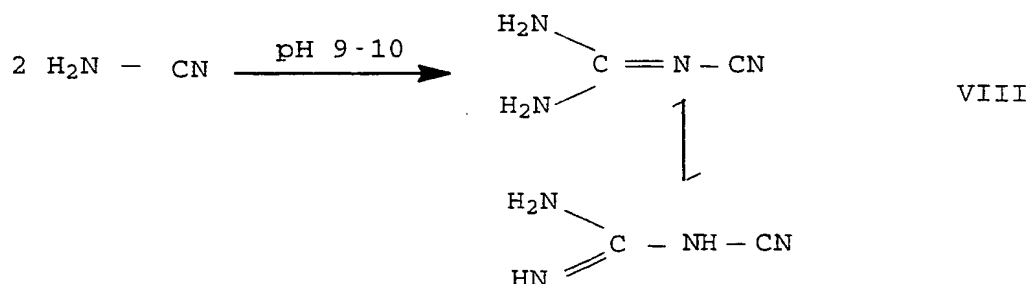
5

Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel VIII) erhält man z.B. durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid;) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.

10



15



20

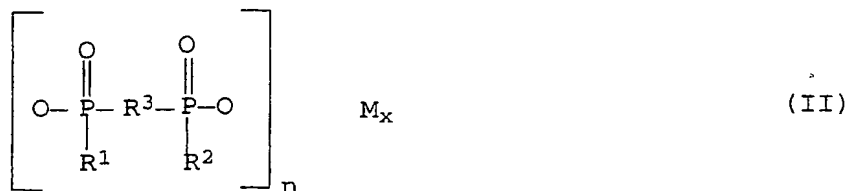
Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 209 bis 211°C.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) oder deren Polymere oder deren Mischungen

35



40



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Phenyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ist, insbesondere R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, Wasserstoff sind,
- R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentyl-, n-Octylen, n-Dodecylen;
- Arylen, z.B. Phenyl-, Naphthyl-;
- Alkylarylen, z.B. Methyl-phenyl-, Ethyl-phenyl-, tert.-Butyl-phenyl-, Methyl-naphthyl-, Ethyl-naphthyl-, tert.-Butyl-naphthyl-;
- Aralkylen, z.B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;
- M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor;
- m eine ganze Zahl von 1 bis 3;
- n eine ganze Zahl von 1 und 3;
- x 1 oder 2.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff ist, wobei M vorzugsweise Al oder Zn ist und Calciumphosphinat ganz besonders bevorzugt ist.

Derartige Produkte sind im Handel z.B. als Calciumhypophosphit erhältlich.

Geeignete Salze der Formel I oder II, in denen nur ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, sind Natriumbenzolphosphinat und Calciumbenzolphosphinat.

Verfahren zur Herstellung sind aus der EP-A 699 708 und BE-A 875 530 bekannt.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 5 40 C-Atomen) genannt.

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei 10 Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und 15 Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittetraestearat.

20 Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 25 60, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.

Übliche Zusatzstoffe E) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate 30 (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet).

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: 35 Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961). 40 Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

45 Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

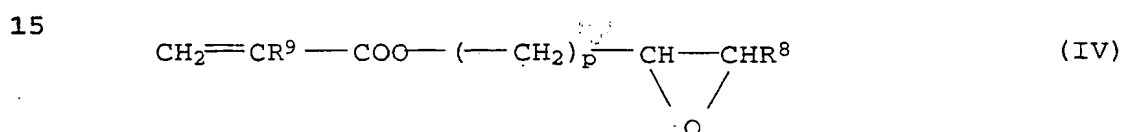
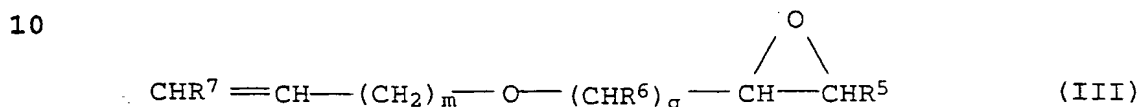
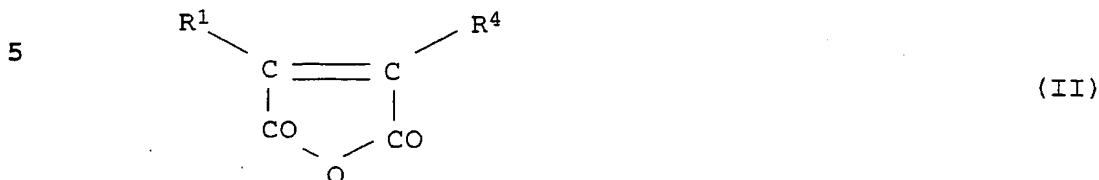
Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclociene wie 3-Methyl-tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glycidyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von Dicarbonsäure- bzw. Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomergemisch in den Kautschuk eingebaut

40

45



20 wobei  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 20,  $g$  eine ganze Zahl von 0 bis 10 und  $p$  eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste  $R^1$  bis  $R^9$  Wasserstoff, wobei  $m$  für  
25 0 oder 1 und  $g$  für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure,  
30 re, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie *t*-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und  
35 werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen,  
0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/  
40 oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.



Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

- 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
- 5 0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/  
oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder  
Maleinsäureanhydrid, und
- 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder  
10 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

- 15 Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

- Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch  
20 statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

- Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.  
25

- Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige  
30 Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

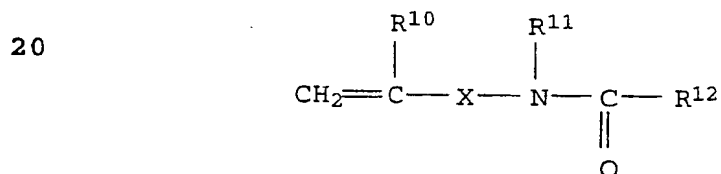
- Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung  
35 des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyl-ethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmeth-  
40 acrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

- Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle  
45 oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zwei-

schaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

$\text{R}^{10}$  Wasserstoff oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,

$\text{R}^{11}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

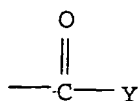
$\text{R}^{12}$  Wasserstoff, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl-, eine  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe oder  $-\text{OR}^{13}$

$\text{R}^{13}$  eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl- oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

40

X eine chemische Bindung, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylen- oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -Arylengruppe oder

45



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylengruppe.

- 5 Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-  
10 Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

- Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt  
15 sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.
- 20 Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens  
25 eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten  
30 Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise  
35 über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat,  
40 Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

45

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh modifizierende Polymere.

5

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

10

Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

- 30 Diese Pfropfpolymerisate, insbesondere ABS- und/oder ASA-Polymere in Mengen bis zu 40 Gew.-%, werden vorzugsweise zur Schlagzähmodifizierung von PBT, gegebenenfalls in Mischung mit bis zu 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat eingesetzt. Entsprechende Blend-Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur®S (ehemals
- 35 Ultrablend®S der BASF AG) erhältlich. ABS/ASA-Mischungen mit Polycarbonaten sind unter dem Warenzeichen Terblend® (BASF AG) im Handel erhältlich.

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau

40 können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

45

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

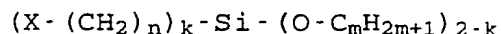
Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Asbest, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 %, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, eingesetzt werden.

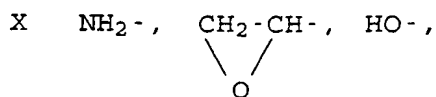
Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4  
 eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl-  
5 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-%  
10 (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der  
15 Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann  
20 gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin,  
25 Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung  
30 durch ultraviolett Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren  
35 sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

40

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

45

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

5

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

10 Gleit- und Entformungsmittel, welche verschieden von D) sind und üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Poly-  
15 ethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

20

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

25

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese  
30 werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972) beschrieben.

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt  
35 in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße  $d_{50}$  (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in  
40 eine Polyesterschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schnecken-  
45 extrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten

vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

- 5 Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe E) mit einem Polyesterpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften und gute Flamm-schutz-eigen-schaften bei gleichzeitig verbessertem LOI-Wert aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Veränderung der Polymermatrix und der Formbelag wird stark reduziert. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lampenteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.

## 25 Beispiele

- Komponente A): Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 130 ml/g und einem Carboxylendgruppengehalt von 34 mval/kg (Ultradur® B 4500 der BASF AG) (VZ gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol), 1:1-Mischung bei 25°C gemäß ISO 1628.

Komponenten B:

- 35 B/1V Melamincyanurat  
B/1 polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr. 56386-64-2)  
B/2 Oligomerer Terephthalsäureester des Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurats gemäß Beispiel 3 der EP-A 584 567.

## 40 Komponenten C:

- C/1 Calciumphosphinat  
C/1V  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_2)_3$  (gemäß EP-A 584 567)



23

Komponente D:

Pentaerythrittetraestearat (Loxiol® VPG 861 der Firma Henkel KGaA)

5 Komponente E: Schnittglasfaser mit einer Dicke von 10 µm  
(epoxisilanisierte Schlichte).

Die Komponenten A) bis E) wurden auf einem Zweischnellenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach  
10 Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Der Brandtest erfolgte nach UL 94 an 1/16-Zoll-Prüfkörpern mit üblicher Konditionierung.

15

Der LOI Wert wurde gemäß ISO 4589-1984 bestimmt.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

Beispiel	1 V	2 Va)	3	4 Vb)	5 Vc)
Komponente A [Gew. - %]	49,7	49,7	49,7	49,7	49,7
Komponente B [Gew. - %]	-	-	5 B/2	5 B/2	10 B/1 V
Komponente C [Gew. - %]	20 C/1	20 C/1 V	15 C/1	15 C/1 V	10 C/1
Komponente D [Gew. - %]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Komponente E [Gew. - %]	30	30	30	30	30
UL 94 [1,6 mm]	V 0	V 0	V 0	V 0	V 1
LOI [%]	32	28	35	29	28

Tabelle Fortsetzung

Beispiel	6	7 Vb)	8	9 Vb)	10 V	11 V
Komponente A [Gew. -%]	49,7	49,7	49,7	49,7	84,7	84,7
Komponente B [Gew. -%]	10 B/1	10 B/1	10 B/2	10 B/2	-	-
Komponente C [Gew. -%]	10 C/1	10 C/1 V	10 C/1	10 C/1 V	15 C/1	15 C/1 V
Komponente D [Gew. -%]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Komponente E [Gew. -%]	30	30	30	30	-	-
UL 94 [1,6 mm]	V 0	V 0	V 0	V 1	V 0	V 0
LOI [%]	36	29	34	27	33	28

V = zum Vergleich

- a) Vergleich gemäß EP-A 699 708
- b) Vergleich gemäß DE-A 19 614 424
- c) Vergleich gemäß WO 97/05705

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

5

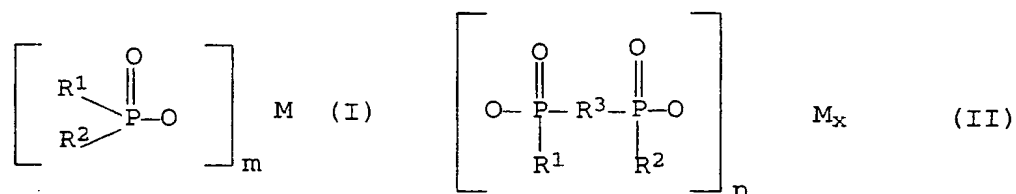
A) 5 bis 96 Gew.-% eines Polyesters

B) 1 bis 30 Gew.-% einer Stickstoffverbindung, wobei  
Melamincyanurat ausgeschlossen ist,

10

C) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel I  
oder Diphosphinsäuresalzes der Formel II oder deren  
Polymere oder deren Mischungen

15



20

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

25

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter Alkyl-  
rest mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenyl, mit der Maßgabe,  
daß mindestens ein Rest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff ist,

30

R<sup>3</sup> ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen-,  
Arylen-, Alkylarylen-, Arylalkylenrest,

M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor,

m eine ganze Zahl von 1 bis 3,

35

n eine ganze Zahl von 1 und 3,

x 1 oder 2,

40

D) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesät-  
tigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit  
10 bis 40 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen  
oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen,

45

E) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis E) 100 % ergibt.

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen M der  
5 Formel I oder II Zink, Aluminium oder Calcium bedeutet.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) Calciumphosphinat ist.
- 10 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend 1 bis 40 Gew.-% eines faserförmigen Füllstoffes als Komponente E).
- 15 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente D) Pentaerythrittetraacetat ist.
6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente A) aus einer Mischung aus Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat besteht.
- 20 7. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 6, in denen der Anteil des Polyethylenterephthalates in der Mischung 10 bis 30 Gew.-% beträgt.
- 25 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 6 oder 7, in denen das Polyethylenterephthalat aus einem Rezyklat mit einem Restfeuchtegehalt von 0,01 bis 0,7 % besteht.
- 30 9. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
10. Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/02873

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K3/32 C08K5/53 C08K5/00 C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 43 280 A (BASF AG) 23 April 1998 see page 4, line 55-60	1-10
Y	DE 196 14 424 A (HOECHST AG) 16 October 1997 see claim 2	1-10
Y	EP 0 006 568 A (HOECHST AG) 9 January 1980 see claims 1-3	1-10
A	EP 0 699 708 A (HOECHST AG) 6 March 1996 cited in the application see claim 1	1
A	EP 0 584 567 A (HOECHST AG) 2 March 1994 cited in the application see claim 1	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 July 1999

Date of mailing of the international search report

05/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Devriese, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19643280 A	23-04-1998	WO 9817720 A	30-04-1998
DE 19614424 A	16-10-1997	AU 2293997 A	07-11-1997
		WO 9739053 A	23-10-1997
		EP 0892829 A	27-01-1999
		NO 984726 A	30-11-1998
EP 0006568 A	09-01-1980	DE 2827867 A	17-01-1980
		JP 55005979 A	17-01-1980
EP 0699708 A	06-03-1996	DE 4430932 A	07-03-1996
		JP 8073720 A	19-03-1996
		US 5780534 A	14-07-1998
EP 0584567 A	02-03-1994	AT 162836 T	15-02-1998
		AU 4428593 A	03-02-1994
		CA 2101655 A	02-02-1994
		DE 59308059 D	05-03-1998
		ES 2114577 T	01-06-1998
		FI 933402 A	02-02-1994
		JP 6172663 A	21-06-1994
		NO 932740 A	02-02-1994
		US 5326805 A	05-07-1994
		ZA 9305519 A	24-02-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02873

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08K3/32 C08K5/53 C08K5/00 C08L67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 43 280 A (BASF AG) 23. April 1998 siehe Seite 4, Zeile 55-60 ---	1-10
Y	DE 196 14 424 A (HOECHST AG) 16. Oktober 1997 siehe Anspruch 2 ---	1-10
Y	EP 0 006 568 A (HOECHST AG) 9. Januar 1980 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-10
A	EP 0 699 708 A (HOECHST AG) 6. März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 584 567 A (HOECHST AG) 2. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devriese, K



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19643280 A	23-04-1998	WO 9817720 A	30-04-1998
DE 19614424 A	16-10-1997	AU 2293997 A	07-11-1997
		WO 9739053 A	23-10-1997
		EP 0892829 A	27-01-1999
		NO 984726 A	30-11-1998
EP 0006568 A	09-01-1980	DE 2827867 A	17-01-1980
		JP 55005979 A	17-01-1980
EP 0699708 A	06-03-1996	DE 4430932 A	07-03-1996
		JP 8073720 A	19-03-1996
		US 5780534 A	14-07-1998
EP 0584567 A	02-03-1994	AT 162836 T	15-02-1998
		AU 4428593 A	03-02-1994
		CA 2101655 A	02-02-1994
		DE 59308059 D	05-03-1998
		ES 2114577 T	01-06-1998
		FI 933402 A	02-02-1994
		JP 6172663 A	21-06-1994
		NO 932740 A	02-02-1994
		US 5326805 A	05-07-1994
		ZA 9305519 A	24-02-1994